H 33 462

DuPont Performance Coatings GmbH & Co. KG

#### Patentansprüche:

5

10

15

- 1. Beschichtungszusammensetzung für elektrische Leiter, enthaltend
  - A) 1 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer reaktiver Nanomerer auf der Basis eines Element-Sauerstoff-Netzwerkes mit Elementen aus der Reihe Aluminium, Zinn, Bor, Germanium, Gallium, Blei, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und Actiniden,
  - B) 0 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer üblicher Bindemittel und
  - O bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer üblicher Additive, Lösemittel,
     Pigmente und/oder Füllstoffe,

wobei das reaktive Nanomer der Komponente A basiert auf dem Element-Sauerstoff-Netzwerk, auf dessen Oberfläche reaktive Funktionen  $R_1$  und gegebenenfalls nichtreaktive und/oder teilreaktive Funktionen  $R_2$  und  $R_3$  über den Sauerstoff des Netzwerkes gebunden sind,

wobei R<sub>1</sub> bis zu einer Menge von 98 Gew.-%, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> in einer Menge von 0 bis 97 Gew.-% in dem erfindungsgemäßen Nanomer enthalten sind, in denen

R<sub>1</sub> steht für Reste von Metallsäureestern; NCO; Urethangruppen, Epoxidgruppen, Epoxy, Carbonsäureanhydrid; C=C-Doppelbindungssysteme; OH; über Sauerstoff gebundene Alkohole, Ester, Ether; Chelatbildner; COOH; NH<sub>2</sub>, NHR<sub>4</sub>; und/oder reaktive Harzkomponenten;

R<sub>2</sub> steht für Reste von Aromaten, Aliphaten, Fettsäureabkömmlinge; Estern und/oder Ethern;

25

30

R<sub>3</sub> steht für Harzreste,

5

10

20

25

30

R<sub>4</sub> steht für Reste von Acrylat-, Phenol-, Melamin-, Polyurethan-, Polyester-, Polyesterimid-, Polysulfid-, Epoxid-, Polyamid-, Polyvinylformalharzen; Aromaten, Aliphaten; Estern; Ethern, Alkoholaten, Fetten oder Chelatbildner.

- Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
  der Rest R<sub>1</sub> steht für OTi(OR<sub>4</sub>)3, OZr(OR<sub>4</sub>)3, Acetylacetonat, 2Hydroxyethanolat, Diethylenglykolat.
- 3. Beschichtungszusammensetzung nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktion  $R_3$  für Reste steht von Polyesterimiden und/oder THEIC-Polyesterimiden.
- 4. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionen R<sub>4</sub> steht für Reste von Acrylatharzen, Aminotriethanolat, Acetylacetonat, Polyurethanharzen und/oder Butyldiglykolat.
  - 5. Beschichtungszusammensetzung nach Anspuch 1bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das reaktive Nanomer der Komponente A ein Netzwerk aus über Sauerstoff gebundenen Elementen aus der Reihe Titan, Aluminium, Silicium und/oder Zirkonium enthält.
  - 6. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das reaktive Nanomer der Komponente A einen durchschnittlichen Radius von 2 bis 80 nm aufweist.
  - 7. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als monomere und/oder polymere element-organische Verbindungen orthoTitansäureester, ortho-Zirkonsäureester, Titantetralactat, Hafniumtetrabutoxid,
    Tetraethylsilikat und/oder Silikonharze enthalten sind.

- 8. Verfahren zur Beschichtung von metallischen Leitern durch Auftrag einer Beschichtungszusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß eine Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 aufgetragen wird.
- Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als metallischer Leiter ein elektrisch leitfähiger Draht zum Einsatz kommt.
  - 10. Verfahren nach Anspruch 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein vorbeschichteter elektrischer Leiter eingesetzt wird.

5

10

- 11. Verfahren nach Anspruch 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1 bis 7 als Einschichtauftrag und/oder als Grund-, Mittel- und/oder Decklack eingesetzt wird.
- 12. Verwendung der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Beschichtung von metallischen Leitern.

H 33 462

DuPont Performance Coatings GmbH & Co. KG

## Beschichtungszusammensetzung für metallische Leiter und Beschichtungsverfahren unter deren Verwendung

Die Erfindung betrifft eine Beschichtungszusammenstzung für metallische Leiter, wie beispielsweise Drähte, mit verbesserter Teilentladungsbeständigkeit und guten mechanischen Eigenschaften.

10

5

Drehstrommotoren, beispielsweise Frequenzumrichter gesteuerte Motoren, bzw. Hochspannungsasynchronmaschinen erfordern die Verwendung von Drahtwicklungen, welche den hohen Anforderungen an die thermische Dauerbeständigkeit sowie die mechanischen Eigenschaften, vor allem an die Biegefestigkeit der Isolierschicht, genügen, um Hochspannungsbelastungen bzw. impulsförmige Spannungsbelastungen unbeschadet überstehen zu können.

15

Eine weitere Anforderung an Drahtwicklungen elektrischer Betriebsmittel ist die Teilentladungsbeständigkeit der Drahtbeschichtungen. Insbesondere nebeneinander liegende Drahtwicklungen können Hochspannungsbelastungen bzw. impulsförmigen Spannungsbelastungen ausgesetzt sein. Für diese Zwecke müssen die Beschichtungen eine hohe Teilentladungsbeständigkeit aufweisen.

25

20

Gemäß WO 96/41 909 wird im Rahmen einer Mehrschichtlackierung für Drähte eine Beschichtungszusammensetzung verwendet, die aus einem Bindemittel und einem teilchenförmigen Material besteht, wobei das teilchenförmige Material in einer Menge von 1 bis 65 Gew.-% in dem Bindemittel vorliegen und Metalloxide, beispielsweise Titandioxid, Zirkoniumoxid, Zinkoxid, Eisenoxid oder Tonerden sein kann. Das teilchenförmige Material besitzt keinerlei chemische Reaktivität. Bei der Herstellung von derartig beschichteten Drähten können Vordehnungen auftreten, die zu einer Zerstörung der Lackschichten und damit zu einer drastischen Abnahme der Teilentladungsbeständigkeit führen.

Ähnliche Zusammensetzungen mit vergleichbaren Eigenschaften werden in der DE-A 198 32 186 beschrieben.

Gemäß DE-A 196 50 288 enthält mindestens eine der elektrisch isolierenden Lackschichten ein organisch modifiziertes Kieselsäure(hetero)polykondensat, hergestellt durch hydrolytische Kondensation von Verbindungen des Siliciums und von gegebenenfalls Bor, Aluminium, Phosphor, Zinn, Blei, der Übergangsmetalle, Lanthaniden und Actiniden, wobei die Monomereinheiten im wesentlichen bestehen sowohl aus anorganischen und organischen Komponenten, welche anschließend vernetzt werden. Es resultieren Beschichtungen mit guter Wärmeschockbeständigkeit und Oberflächenqualität. Hohe Flexibilitäten werden nicht erreicht.

In der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung 198 11 333.1 der gleichen Anmelderin wird eine teilentladungsbeständige Beschichtung vorgeschlagen, welche neben Bindemitteln auch element-organische Verbindungen, insbesondere von Silicium, Germanium, Titan und Zirkon enthält. Als organische Reste werden C1- bis C20-Alkylreste oder chelatbildende Reste, Alkylamin-, Alkanolamin-, Acetat-, Citrat, Lactat- und/oder Acetonatreste eingesetzt. Die verwendeten metallorganischen Verbindungen stellen monomere Verbindungen dar.

In der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung 198 41 977.5 kommen anorganisch-organische Hybridpolymere zum Einsatz. Der Übergang von monomeren element-organischen Verbindungen zu element-organischen Hybridpolymeren führt zu einer weiteren Verbesserung der Teilentladungsbeständigkeit der jeweiligen Lackschicht.

Für erhöhte Anforderungen, insbesondere für im Dauerbetrieb befindliche Drehstrommotoren und Frequenzumrichter gesteuerte Motoren, ist die erzielte Teilentladungsbeständigkeit noch verbesserungswürdig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Beschichtungszusammensetzung für metallische Leiter, insbesonder Drähte bereitzustellen, deren

20

25

5

10

15

Teilentladungsbeständigkeit gegenüber den Lösungen des Standes der Technik erhöht ist, insbesondere bei Dehnung des beschichteten Drahtes. Darüber hinaus soll die Applizierbarkeit der Beschichtungszusammensetzung als Einschicht-Auftrag oder als Lackschicht in einem Mehrschicht-Auftrag, sowie die Oberflächenqualität und Flexibilität des Überzuges verbessert werden.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe gelöst werden kann durch eine Beschichtungszusammensetzung, welche enthält

5

15

20

- A) 1 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer reaktiver Nanomerer auf der Basis eines Element-Sauerstoff-Netzwerkes mit Elementen aus der Reihe Aluminium, Zinn, Bor, Germanium, Gallium, Blei, der Übergangsmetalle, sowie der Lanthaniden und Actiniden, insbesondere aus der Reihe Silicium, Titan, Zink, Ytrium, Cer, Vanadin, Hafnium, Zirkonium, Nickel und/oder Tantal,
  - B) 0 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer üblicher Bindemittel und
  - C) 0 bis 95 Gew.-% eines oder mehrere üblicher Additive, Lösemittel, Pigmente und/oder Füllstoffe,

wobei das reaktive Nanomer der Komponente A basiert auf dem Element-Sauerstoff-Netzwerk, auf dessen Oberfläche reaktive Funktionen R<sub>1</sub> und gegebenenfalls nichtreaktive und/oder teilreaktive Funktionen R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> über den Sauerstoff des Netzwerkes gebunden sind,

wobei R<sub>1</sub> bis zu einer Menge von 98 Gew.-%, bevorzugt bis zu 40 Gew.-%,
besonders bevorzugt bis zu 30 Gew.-%, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> in einer Menge von 0 bis 97 Gew.%, bevorzugt 0 bis 40, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% in dem
erfindungsgemäßen Nanomer enthalten sind, in denen

R<sub>1</sub> steht für Reste der Metallsäureester, wie z.B. OTi(OR<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, OZr(OR<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, OSi(OR<sub>4</sub>)<sub>3</sub>,

OSi(R<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; OHf(OR<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; NCO; Urethan-, Epoxid-, Epoxy, Carbonsäureanhydrid;

C=C-Doppelbindungssysteme wie z.B. Methacrylat, Acrylat; OH; über Sauerstoff gebundene Alkohole, z.B. Bis(1-hydroxymethyl-propan)-1- methylolat, 2,2-Bis-

(hydroxymethyl)-1-propanol-3-propanolat, 2-Hydroxy-propan-1-ol-3-olat, Ester, Ether z.B. 2-Hydroxyethanolat, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, Diethylenglykolat, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH, Triethylenglykolat, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH; Chelatbildner, z.B. Aminotriethanolat, Aminodiethanolat, Acetylacetonat, Ethylacetoacetat, Lactat; COOH; NH<sub>2</sub>; NHR<sub>4</sub>; und/oder Ester, reaktive Harzkomponenten, wie z. B. OH-, SH-, COOH-, NCO-, verkappte NCO-, NH<sub>2</sub>-, Epoxy-, Carbonsäureanhydrid-, C=C-, Metallsäureester-, silanhaltige Polyurethane, Polyester, Poly(THEIC)ester, Poly(THEIC)esterimide, Polyamidimide, Polyamide, Polysiloxane, Polysulfide, Polyvinylformale, Polymerisate, z. B. Polyacrylate.

R<sub>2</sub> steht für Reste von Aromaten, z.B. Phenyl, Kresyl, Nonylphenyl, Aliphaten, z.B. verzweigte, lineare, gesättigte, ungesättigte Alkylreste C1 bis C30, Fettsäureabkömmlinge; linearen oder verzweigten Estern und/oder Ethern,

R<sub>3</sub> steht für Harzreste, z.B. Polyurethan-, Polyester-, Polyesterimid-, THEIC-Polyesterimid-, Poly-titanesterharze und deren Abkömmlinge; Polysiloxanharze mit organischen Abkömmlingen; Polysulfid-, Polyamid-, Polyamidimid-, Polyvinylformalharze, und/oder Polymerisate, wie z.B. Polyacrylate, Polyhydantoine, Polybenzimidazole, und

R<sub>4</sub> steht für Reste von Acrylat-, Phenol-, Melamin-, Polyurethan-, Polyester-, Polyesterimid-, Polysulfid-, Epoxid-, Polyamid-, Polyvinylformalharzen; Aromaten, z.B. Phenyl, Kresyl, Nonylphenyl; Aliphaten, z.B. verzweigte, lineare, gesättigte, ungesättigte Alkylreste mit C1 bis C30; Estern; Ethern, z.B. Methylglykolat, Methyldiglykolat, Ethylglykolat, Butyldiglykolat, Diethylenglykolat, Triethylenglykolat; Alkoholaten, z.B. 1-Hydroxymethyl-propan-1,1-dimethylolat, 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propandiolat, 2-Hydroxy-propan-1,3-diolat, Ethylenglykolat, Neopentylglykolat, Hexandiolat, Butandiolat; Fetten, z.B. Rizinusöl und/oder Chelatbildner, z.B. Aminotriethanolat, Aminodiethanolat, Acetylacetonat, Ethylacetoacetat, Lactat.

Das erfindungsgemäße Nanomer der Komponente A) besteht aus einem Element-Sauerstoff-Netzwerk, an dessen Oberfläche die reaktiven Funktionen  $R_1$  und gegebenenfalls nichtreaktive bzw. teilreaktive Funktionen  $R_2$  und  $R_3$  über den Sauerstoff des Netzwerkes gebunden sind. Die Nanomere mit den beschriebenen Funktionen  $R_1$  bis  $R_4$  sind Partikel, deren durchschnittlicher Radius im Bereich von 1 bis 300 nm liegt, bevorzugt in einem Bereich von 2 bis 80 nm, besonders bevorzugt in einem Bereich von 4 bis 50 nm.

Das erfindungsgemäße Nanomer ist in einer Menge von 1 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, in der Beschichtungszusammensetzung enthalten.

Das Element-Sauerstoff-Netzwerk des erfindungsgemäßen Nanomers enthält die vorstehend genannten Elemente, welche über den Sauerstoff gebunden sind. Das Netzwerk kann dabei ein oder mehrere, gleiche oder unterschiedliche Elemente in gleichmäßiger und/oder ungleichmäßiger Reihenfolge jeweils am Sauerstoff gebunden enthalten.

Bevorzugt enthält das anorganische Netzwerk die Elemente aus der Reihe Titan, Silicium, Aluminium und/oder Zirkonium.

Beispielsweise können als Komponente A) Verbindungen auf der Basis der Produkte Nyacol DP 5480 der Firma Nyacol Products Inc. zum Einsatz kommen.

In dem Netzwerk des erfindungsgemäßen Nanomers können gegebenenfalls auch organische Einheiten wie z.B. Reste von Aromaten, Aliphaten, Estern, Ethern, Alkoholaten, Fetten und Chelatbildnern, Imide, Amide, Acrylate implementiert sein.

Als Funktion  $R_1$  werden bevorzugt  $OTi(OR_4)_3$ ,  $OZr(OR_4)_3$ , Acetylacetonat, 2-Hydroxyethanolat, Diethylenglykolat, OH verwendet.

Als Funktion R<sub>3</sub> kommen bevorzugt Reste der Polyesterimiden und/oder THEIC-Polyesterimidharze zum Einsatz.

20

15

5

10

30

Als Funktion R, werden bevorzugt Acrylatharz, Aminotriethanolat, Acetylacetonat, Polyurethanharz und Butyldiglykolat verwendet.

Die jeweiligen Reste R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> können gleich oder verschieden sein.

5

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Nanomere der Komponente A) sind in den Abb. 1 bis 4 dargestellt.

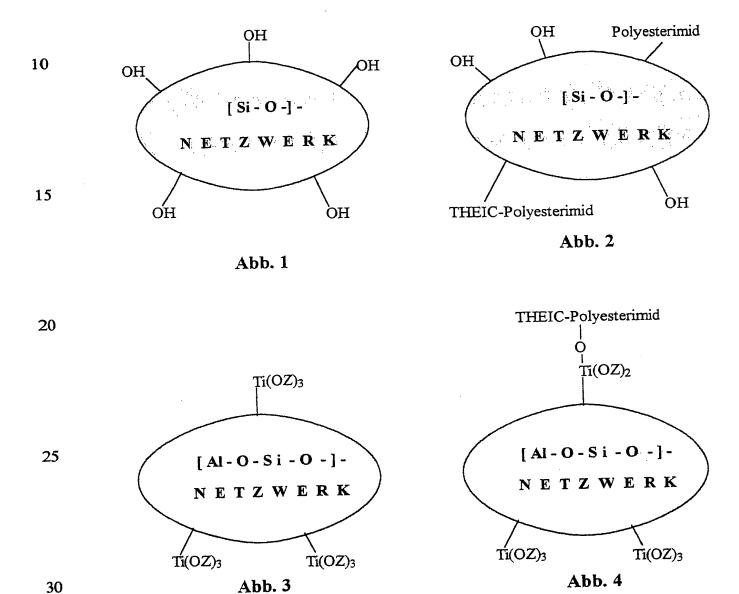


Abb. 1 zeigt ein Nanomer, welches als reaktive Funktion R<sub>1</sub> OH-Gruppen besitzt. Über diese OH-Funktionen ist es in der Lage, mit den entsprechenden Funktionen von beispielsweise Estern, Carbonsäuren, Isocyanaten, Epoxiden, Anhydriden und dergleichen zu reagieren.

5

Die Reaktivität des Nanomeren gemäß Abb. 2 ist durch die OH-Funktionen als  $R_1$  und die unterschiedlichen Harzsequenzen Polyesterimid und THEIC-Polyesterimid als Beispiele für  $R_3$  bestimmt.

10

Die Nanomere gemäß Abb. 3 und 4 sind mit ortho-Titansäureester-Funktionen als reaktive Komponente  $R_1$  ausgestattet. Das Nanomer nach Abb. 4 besitzt darüber hinaus als Polymerfragment  $R_3$  ein THEIC-Polyesterimid.

15

Die organischen Reste Z stehen für Isopropyl, Butyl, Butyldiglykol-, Triethanolamin-, Acetylaceton, Polyamidimid-, Polyurethan- und Polyesterimidgruppen sowie Aminotriethanolat und Epoxid-Gruppen, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe von R<sub>4</sub>.

20

Zusätzlich zu den erfindungsgemäß eingesetzten Nanomeren der Komponente A) können monomere und/oder polymere element-organische Verbindungen in der Beschichtungszusammensetzung enthalten sein. Beispiele für polymere element-organische Verbindungen sind anorganisch-organische Hybridpolymere, wie beispielsweise in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung 198 41 977.5 genannt. Beispiele für monomere element-organische Verbindungen sind ortho-Titansäureester und/oder otho-Zirkonsäureester wie beispielsweise Nonyl-, Cetyl-, Stearyl-, Triethanolamin-, Diethanolamin-, Acetylaceton-, Acetessigester-, Tetraisopropyl-, Kresyl-, Tetrabutytitanat bzw. -zirkonat, sowie Titantetralactat. Hafnium- und Silicium-Verbindungen, z.B. Hafniumtetrabutoxid und Tetraethylsilikat, und/oder verschiedene Silikonharze.

30

25

Derartige zusätzliche polymere und/oder monomere element-organische Verbindungen können beispielsweise mit einem Gehalt 0 bis 70 Gew.-%, in der erfindungsgemäßen

Zusammensetzung enthalten sein.

5

10

25

30

Die Herstellung der Komponente A) kann erfolgen durch übliche Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen entsprechender element-organischer bzw. element-halogenischer Verbindungen in Gegenwart organischer Reaktanden entsprechend der Funktionen  $R_1$  bis  $R_3$ .

Ebenso können organische Harz und/oder Nanomerkomponenten mit entsprechenden element-oxidischen Verbindungen zu den entsprechenden Nanomeren umgesetzt werden.

Derartige Herstellungsmethoden sind dem Fachmann bekannt, siehe z. B. Ralph K. Iler, John Wiley and Sons, "The Chemistry of Silica", New York, S. 312 ff, 1979.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann als Komponente B) ein oder mehrere Bindemittel enthalten, wie sie auf dem Sektor der Drahtbeschichtung bekannt und üblich sind. Dies können beispielsweise sein Polyester, Polyesterimide, Polyamide, Polyamidimide, THEIC-Polyesterimide, Polytitansäureester-THEIC-Esterimide, Phenolharze, Melaminharze, Polymethacrylimide, Polyimide, Polybismaleinimide, Polyetherimide, Polybenzoxazindione, Polyhydantoine, Polyvinylformale, Polyvinylacetale und/oder verkappte Isocyanate. Weitere Bindemittel sind z.B. auch Epoxide und Acrylatharze.

Vorzugsweise kommen Polyester und/oder Polyesterimide, insbesondere THEIC-Polyesterimide zum Einsatz.

Als Polyester können beispielsweise solche eingesetzt werden, die für die Drahtbeschichtung bekannt sind. Dies können auch Polyester mit heterocyclischen, stickstoffhaltigen Ringen, beispielsweise Polyester mit einkondensierten Imid- sowie Hydantoin- und Benzimidazolstrukturen sein.

Die Polyester sind insbesondere Kondensationsprodukte aus mehrwertigen aliphatischen, aromatischen und/oder cycloaliphatischen Carbonsäuren bzw. deren

Anhydriden, mehrwertigen Alkoholen, im Fall der imidhaltigen polyesteraminogruppenhaltigen Verbindungen gegebenenfalls mit einem Anteil an monofunktionellen Verbindungen, beispielsweise einwertigen Alkoholen.

Die gesättigten Polyesterimide basieren vorzugsweise auf Therephthalsäurepolyestern, welche neben Diolen auch Polyole und als zusätzliche Dicabonsäurekomponente ein Umsetzungsprodukt aus Diaminodiphenylmethan und Trimellithsäureanhydrid enthalten können.

Desweiteren sind auch ungesättigte Polyesterharze und/oder Polyesterimide einsetzbar.

Bevorzugt eingesetzt werden ungesättigte Polyester und/oder Polyesterimide.

15

20

25

30

Weiterhin können als Komponente B) verwendet werden Polyamide, beispielsweise thermoplastische Polyamide sowie Polyamidimide, wie sie z.B. hergestellt werden aus Trimellithsäureanhydrid und die Isocyanato-Diphenylmethan. Als Komponente B) verwendbare Phenolharze und/oder Polyvinylformale sind beispielsweise Novolake, erhältlich durch Polykondensation von Phenolen und Aldehyden, bzw. Polyvinylformale, erhältlich aus Polyvinylalkoholen und Aldehyden und/oder Ketonen. Als Komponente B) sind ebenfalls verwendbar verkappte Isocyanate wie z.B. Addukte aus Polyolen, Aminen, CH-aciden Verbindungen (z.B. Acetessigester, Malonester u.a.) und Diisocyanaten, wobei als Verkappunsmittel üblicher Weise Kresole und Phenole eingesetzt werden können.

Als Komponente C) können die Zusammensetzungen, Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten, beispielsweise farbgebende anorganische und/oder organische Pigmente, wie Titandioxid oder Ruß, und Effektpigmente, wie Metallschuppenpigmente und/oder Perlglanzpigmente. Als Additive können beispielsweise übliche Lackzusatzstoffe enthalten sein, beispielsweise Streckmittel, plastifizierende Komponenten, Beschleuninger (z.B. Metallsalze, substituierte Amine), Initiatoren (z.B. Photoinitiatoren, Aufwärme ansprechende Initiatoren), Stabilisatioren (z.B. Hydrochinone, Chinone, Alkylphenole, Alkylphenolether), Entschäumer, Verlaufsmittel.

Zur Erhöhung der Löslichkeit können die Zusammensetzungen organische Lösemittel wie beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, N-Methylpyrrolidon, Kresole, Phenole, Xylenole, Styrole, Vinyltoluol, Methylacrylate enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können beispielsweise 30 bis 95 Gew.-% organische Lösemittel enthalten.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann gegebenenfalls auch mit konventionellen Drahtlacken gemischt werden und anschließend nach üblichen Verfahren appliziert werden.

10

15

5

Das Auftragen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann unabhängig von Art und Durchmesser des verwendeten Drahtes nach üblichen Methoden erfolgen. Dabei kann der Draht mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung direkt beschichtet und anschließend in einem Ofen eingebrannt werden. Das Beschichten und Einbrennen kann gegebenenfalls mehrere Male nacheinander geschehen. Die Anordnung der Öfen kann dabei horizontal oder vertikal erfolgen, wobei die Beschichtungsbedingungen wie Dauer und Anzahl der Beschichtungen, Einbrenntemperatur,

Beschichtungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Art des zu beschichtenden Drahtes gestaltet werden. Beispielsweise können die Beschichtungstemperaturen in einem Bereich von Raumtemperatur bis 400°C liegen. Darüber hinaus können beim Lackieren auch Umgebungstemperaturen oberhalb 400°C, beispielsweise bis 800°C und darüber, möglich sein, ohne daß eine Beeinträchtigung der Güte des erfindungsgemäßen Überzuges festzustellen ist.

20

Beim Einbrennvorgang können die Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, insbesondere die Komponente A) und die Komponente B), miteinander eine chemische Reaktion eingehen. In Abhängigkeit von der chemischen Natur der Komponenten A) und B) sind verschiedene chemische Reaktionen möglich, beispielsweise Umesterungsreaktionen, Polymerisationsreaktioanen,

30

25

Additionsreaktionen, Kondensationsreaktionen. Entsprechend der bevorzugten Verwendung für Komponente A) und B) können Kondensationsreaktionen bevorzugt ablaufen.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann unabhängig von der Art und dem Durchmesser des Drahtes erfolgen, es können beispielsweise Drähte mit einem Durchmesser von  $5\mu$ m bis 6 mm beschichtet werden. Als Drähte sind die üblichen metallischen Leiter verwendbar, beispielsweise aus Kupfer, Aluminium, Zink, Eisen, Gold, Silber oder Legierungen davon.

Die erfindungemäße Beschichtungszusammensetzung kann als Bestandteil einer Mehrschicht-Lackierung des Drahtes enthalten sein. Diese Mehrschicht-Lackierung kann mindestens eine erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung enthalten.

Erfindungsgemäß können die Drähte mit oder ohne bereits vorhandene Überzüge beschichtet werden. Vorhandene Überzüge können beispielsweise sein Isolationsbeschichtungen sowie Flammschutzbeschichtungen. Bei derartigen Fällen kann die Schichtdicke der erfindungsgemäßen Beschichtung stark differieren.

Es ist auch möglich, über die erfindungsgemäße Beschichtung weitere Beschichtungen vorzunehmen, beispielsweise weitere Isolationsbeschichtungen. Derartige Beschichtungen können auch z.B. als Decklack dem verbesserten mechanischen Schutz sowie der Schaffung von gewünschten Oberflächeneigenschaften sowie der Glättung dienen. Als Decklacke sind besonders geeignet beispielsweise Zusammensetzungen auf der Basis von Polyamiden, Polyamidimiden und Polyimiden.

Insbesondere ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung auch geeignet als Einschicht-Auftrag.

Erfindungsgemäß kann die Zusammensetzung in üblichen Schichtdicken aufgetragen werden. Es können auch dünne Schichten aufgetragen werden, ohne daß die erfindungsgemäß erzielte Teilentladungsbeständigkeit sowie die Haftung, die Festigkeit und Dehnbarkeit der Überzüge beeinflußt wird. Die Trockenschichtdicke kann variieren entsprechend den genormten Werten für dünne und dicke Drähte.

15

10

5

20

25

Die mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung erzielten Überzüge ermöglichen gegenüber den bisher bekannten Zusammensetzungen einer erhöhte Teilentladungsbeständigkeit der Beschichtung, wodurch eine Dauerbelastung unter Einwirkung von hohen Spannungen, insbesondere impulsförmigen Spannungen, möglich wird. Sie zeichnen sich durch eine erhöhte Dauerbelastbarkeit sowie eine lange Lebensdauer im Vergleich zu den Überzügen auf Basis von monomeren und/oder polymeren element-organischen Verbindungen allein aus. Die Teilentladungsbeständigkeit der beschichteten Drähte kann erhöht werden, so daß sich diese insbesondere eignen für den Einsatz bei Hochspannungsbelastungen und Belastungen impulsförmiger Hochspannungen.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispielen erläutert:

## Herstellung eines Drahtlackes nach Stand der Technik Beispiel 1a (Vergleich)

In einem 2-Liter Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Destillationseinheit werden 261,2 g Tris-(2-hydroxyethyl)-isocyanurat (THEIC), 93,2 g Ethylenglykol, 194,2 g Dimethylterephthalat (DMT) und 0,5 g Zinkacetat in 4 Stunden auf 210°C erhitzt. Dabei werden 60 g Methanol abdestilliert. Nach Kühlen auf 150°C erfolgt Zugabe von 192,1 g Trimellithsäureanhydrid (TMA) und 99,0 g Methylendianilin (DADM). Innerhalb 3 Stunden wird unter Rühren auf 220°C erhitzt und weitere 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Dabei destilliert man 33 g Wasser ab. Nun erfolgt Abkühlen auf 180°C und Zugabe von 500 g Kresol.

25

5

10

15

20

Unter weiterem Rühren wird die vorliegende Harzlösung mit 882,0 g Kresol, 273,0 g Solvesso 100, 100,0 g Xylol, 9,0 g eines handelsüblichen Phenolharzes A, 45,0 g eines handelsüblichen Phenolharzes B und 18,0 g ortho-Titansäure-tetra-butylester fertig konfektioniert.

30

Der resultierende Drahtlack besitzt einen Feststoffgehalt von 31,3 % und einer Viskosität von 410 mPas.

#### Beispiel 1b (Vergleich)

1800 g des Drahtlackes gemäß Beispiel 1a werden unter gutem Rühren mit 140 g eines teilchenförmigen SiO<sub>2</sub>-Materials entsprechend WO 96/41 909 sowie 320 g Kresol versetzt und 60 Minuten gerührt. Es resultiert eine Lackdispersion mit einem Feststoffgehalt von 30,3 % und einer Viskosität von 530 mPas.

# Herstellung von erfindungsgemäßen Drahtlacken Beispiel 2

10

5

1800 g des Drahtlackes gemäß Beispiel 1a werden unter gutem Rühren mit 200 g "Nyacol DP 5480" (Si-O-Nanomer mit OH-Funktionen, 30proz. in Ethylenglykol, Nanomer-Radius: 25 nm, von Nycol Products Inc.) versetzt und 60 Minuten gerührt. Es resultiert eine Lackdispersion mit einem Feststoffgehalt von 30,9 % und einer Viskosität von 390 mPas.

#### Beispiel 3

20

15

1600 g des Drahtlackes gemäß Beispiel 1a werden unter gutem Rühren mit 400 g "Nyacol DP 5480" versetzt und 60 Minuten gerührt. Es resultiert eine Lackdispersion mit einem Feststoffgehalt von 30,6 % und einer Viskosität von 370 mPas.

#### Beispiel 4

25

In einem 2-Liter Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Destillationseinheit werden 130,5 g Tris-(2-hydroxyethyl)-isocyanurat (THEIC), 62,0 g Ethylenglykol, 194,2 g Dimethylterephthalat (DMT) mit 180,0 g eines OH-funktionellen Si-O-Nanomeren (durchschnittlicher Radius: 25 nm), hergestellt, wie von Ralph K. Iller, Loc. cit,. beschrieben, unter starkem Rühren bei 70 bis 80°C gut vermischt und anschließend mit 0,5 g Zinkacetat in 4 Stunden auf 210°C erhitzt. Dabei werden 60 g Methanol abdestilliert. Nach Kühlen auf 150°C erfolgt Zugabe von 192,1 g Trimellithsäureanhydrid (TMA) und 99,0 g Methylendianilin (DADM). Innerhalb 3

Stunden wird unter Rühren auf 220°C erhitzt und weitere 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Dabei destilliert man 33 g Wasser ab. Nun erfolgt Abkühlen auf 180°C und Zugabe von 500,0 g Kresol.

Unter weiterem Rühren wird die vorliegende Harzlösung mit 900,0 g Kresol, 284,5 g Solvesso 100, 100,0 g Xylol, 9,2 g eines handelsüblichen Phenolharzes A, 46,2 g eines handelsüblichen Phenolharzes B und 18,4 g ortho-Titansäure-tetra-butylester fertig konfektioniert.

Der resultierende Drahtlack besitzt einen Feststoffgehalt von 30,8 % und einer Viskosität von 380 mPas.

#### Beispiel 5

In einem 2-Liter Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Destillationseinheit werden 261,2 g Tris-(2-hydroxyethyl)-isocyanurat (THEIC), 93,2 g Ethylenglykol, 194,2 g Dimethylterephthalat (DMT) und 0,5 g Zinkacetat in 4 Stunden auf 210°C erhitzt. Dabei werden 60 g Methanol abdestilliert. Nach Kühlen auf 150°C erfolgt Zugabe von 192,1 g Trimellithsäureanhydrid (TMA) und 99,0 g Methylendianilin (DADM). Innerhalb 3 Stunden wird unter Rühren auf 220°C erhitzt und weitere 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Dabei destilliert man 33 g Wasser ab. Nun erfolgt Abkühlen auf 180°C und Zugabe von 500 g Kresol. Bei 60 bis 80°C werden mit 45,0 g ortho-Titansäure-tetra-isopropylester und unter sehr kräftigem Rühren 190,0 g eines OH-funktionellen Al-O-Si-O-Nanomeren (durchschnittlicher Radius: 20 nm), hergestellt, wie von Ralph K. Iler, loc. cit., beschrieben, versetzt und innerhalb 5 Stunden auf 205°C geheizt und dabei 38,2 g Isopropanol abdestilliert. Nach Abkühlen und unter weiterem Rühren wird die vorliegende Harzlösung mit 1100,0 g Kresol, 355,0 g Solvesso 100, 129,0 g Xylol, 11,0 g eines handelsüblichen Phenolharzes A, 50,0 g eines handelsüblichen Phenolharzes B fertig konfektioniert.

Der resultierende Drahtlack besitzt einen Feststoffgehalt von 30,5 % und einer Viskosität von 370 mPas.

30

25

10

15

#### Prüfungen:

Feststoffgehalt 1g, 1h, 180°C [%]

DIN EN ISO 3251

Viskosität bei 25°C [mPas] bzw. [Pas]

**DIN 53015** 

### 5 Applikation

Auf einer üblichen Drahtlackieranlage werden Kupferdrähte mit einer Blankdrahtstärke von 0,3 mm mit den gemäß Beispielen 2 bis 5, sowie Vergleichsbeispiel 1a und 1b beschriebenen Drahtlacken beschichtet (Einschicht-Lackierung). Die resultierende Schichtstärke beträgt 18  $\mu$ m.

10

15

Tabelle 1: Technische Daten der beschichteten Kupferlackdrähte (nach DIN 46453 bzw. DIN EN 60851)

	Vgl Bsp. 1a	Vgl Bsp. 1b	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5
Erweichungstemperatur	394°C	396	402°C	404°C	357°C	402°C
Wärmeschock 1xd	220°C	220°C	220°C	220°C	220°C	220°C
Haftung und Dehnbar- keit beim Wickeln 1xd	25 %	10 %	20 %	15 %	20 %	15 %
Bleistifthärte	3-4 H	4-5 H	6-7 H	6-7 H	6-7 H	6-7 H
Lackierfähigkeit	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.
Lebensdauer am Umrichter*	0,8h	>1000h	>1000h	>1000h	>1000h	>1000h
Lebensdauer am Umrichter*	0,5h	390	80h	420h	480h	430h
mit 5 % Vordehnung des lackierten Drahtes	0,3h	21h	70h	430h	490h	410h

20

mit 10 % Vordehnung	0,2h	13h	60h	430h	500h	430h
des lackierten Drahtes	ļ					

430h\*Frequenzumrichter von Siemens: Simovert P 6SE2103-3AA01,

Leistung: 2,8 kVA, Taktfrequenz.: 10 kHz

DuPont Performance Coatings GmbH & Co. KG

#### Zusammenfassung

5

10

15

20

- 1. Beschichtungszusammensetzung für elektrische Leiter, enthaltend
  - A) 1 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer reaktiver Nanomerer auf der Basis eines Element-Sauerstoff-Netzwerkes mit Elementen aus der Reihe Aluminium, Zinn, Bor, Germanium, Gallium, Blei, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und Actiniden,
  - B) 0 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer üblicher Bindemittel und
  - C) 0 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer üblicher Additive, Lösemittel,
     Pigmente und/oder Füllstoffe,

wobei das reaktive Nanomer der Komponente A basiert auf dem Element-Sauerstoff-Netzwerk, auf dessen Oberfläche reaktive Funktionen  $R_1$  und gegebenenfalls nichtreaktive und/oder teilreaktive Funktionen  $R_2$  und  $R_3$  über den Sauerstoff des Netzwerkes gebunden sind,

wobei R<sub>1</sub> bis zu einer Menge von 98 Gew.-%, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> in einer Menge von 0 bis 97 Gew.-% in dem erfindungsgemäßen Nanomer enthalten sind, in denen R<sub>1</sub> steht für Reste von Metallsäureestern; NCO; Urethangruppen, Epoxidgruppen, Epoxy, Carbonsäureanhydrid; C=C-Doppelbindungssysteme; OH; über Sauerstoff gebundene Alkohole, Ester, Ether; Chelatbildner; COOH; NH<sub>2</sub>, NHR<sub>4</sub>; und/oder reaktive Harzkomponenten;

R<sub>2</sub> steht für Reste von Aromaten, Aliphaten, Fettsäureabkömmlinge; Estern und/oder Ethern;

R<sub>3</sub> steht für Harzreste,

R<sub>4</sub> steht für Reste von Acrylat-, Phenol-, Melamin-, Polyurethan-, Polyester-, Polyesterimid-, Polysulfid-, Epoxid-, Polyamid-, Polyvinylformalharzen; Aromaten, Aliphaten; Estern; Ethern, Alkoholaten, Fetten oder Chelatbildner.

30

E:I. du Pont de Nemours and Company

#### Patentansprüche:

5

10

20

30

16

l,

- 1. Beschichtungszusammensetzung für elektrische Leiter, enthaltend
  - A) 1 bis 60 Gew.-% reaktiver Partikel mit einem durchschnittlichen Radius im Bereich von 1 bis 300 nm auf der Basis eines Element-Sauerstoff-Netzwerkes mit Elementen aus der Reihe Aluminium, Zinn, Bor, Germanium, Gallium, Blei, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und Actiniden,
  - B) 0 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer üblicher Bindemittel und
- C) 0 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer üblicher Additive, Lösemittel, Pigmente und/oder Füllstoffe,

wobei an die Oberfläche des Element-Sauerstoff-Netzwerks der reaktiven Partikel reaktive Funktionen  $R_1$  und gegebenenfalls nichtreaktive und/oder teilreaktive Funktionen  $R_2$  und  $R_3$  über den Sauerstoff des Netzwerkes gebunden sind,

wobei  $R_1$  bis zu einer Menge von 98 Gew.-%,  $R_2$  und  $R_3$  in einer Menge von 0 bis 97 Gew.-% in den reaktiven Partikeln enthalten sind, in denen

R<sub>1</sub> steht für Reste von Metallsäureestern; NCO; Urethangruppen, Epoxidgruppen, Epoxy, Carbonsäureanhydrid; C=C-Doppelbindungssysteme; OH; über Sauerstoff gebundene Alkohole, Ester, Ether; Chelatbildner; COOH; NH<sub>2</sub>, NHR<sub>4</sub>; und/oder reaktive Harzkomponenten;

R<sub>2</sub> steht für Reste von Aromaten, Aliphaten, Fettsäureabkömmlinge; Estern und/oder Ethern;

R<sub>3</sub> steht für Harzreste,

R<sub>4</sub> steht für Reste von Acrylat-, Phenol-, Melamin-, Polyurethan-, Polyester-,
Polyesterimid-, Polysulfid-, Epoxid-, Polyamid-, Polyvinylformalharzen; Aromaten,
Aliphaten; Estern; Ethern, Alkoholaten, Fetten oder Chelatbildner.

- 2. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R<sub>1</sub> steht für OTi(OR<sub>4</sub>)3, OZr(OR<sub>4</sub>)3, Acetylacetonat, 2-Hydroxyethanolat, Diethylenglykolat.
- 5 3. Beschichtungszusammensetzung nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktion R<sub>3</sub> für Reste steht von Polyesterimiden und/oder THEIC-Polyesterimiden.
- 4. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch 10 gekennzeichnet, daß die Funktionen R<sub>4</sub> steht für Reste von Acrylatharzen, Aminotriethanolat, Acetylacetonat, Polyurethanharzen und/oder Butyldiglykolat.
- Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktiven Partikel der Komponente A ein Netzwerk aus über Sauerstoff gebundenen Elementen aus der Reihe Titan, Aluminium, Silicium und/oder Zirkonium enthalten.
- Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
   daß die reaktiven Partikel der Komponente A einen durchschnittlichen Radius von 2
   bis 80 nm aufweisen.
  - 7. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als monomere und/oder polymere element-organische Verbindungen ortho-Titansäureester, ortho-Zirkonsäureester, Titantetralactat, Hafniumtetrabutoxid, Tetraethylsilikat und/oder Silikonharze enthalten sind.

25

- 8. Verfahren zur Beschichtung von metallischen Leitern durch Auftrag einer Beschichtungszusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß eine Beschichtungszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 aufgetragen wird.
- 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als metallischer Leiter ein elektrisch leitfähiger Draht zum Einsatz kommt.
- 35 10. Verfahren nach Anspruch 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein vorbeschichteter elektrischer Leiter eingesetzt wird.

- 11. Verfahren nach Anspruch 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1 bis 7 als Einschichtauftrag und/oder als Grund-, Mittel- und/oder Decklack eingesetzt wird.
- 5 12. Verwendung der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Beschichtung von metallischen Leitern.

((